

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-209532

(43)Date of publication of application : 30.07.1992

(51)Int.Cl.

H01L 21/308

C23F 1/24

(21)Application number : 02-405355

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 06.12.1990

(72)Inventor : IWASAKI TOSHIO
KAWAKAMI KAZUTO
HAGA HIROTSUGU

(54) SELECTIVE ETCHANT FOR SILICON CRYSTAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To completely eliminate the danger of an operation due to a liquid containing chromium (VI), to completely eliminate the contamination of surroundings and to make the performance of the title etchant equal to or superior to the liquid by a method wherein nitric acid instead of chromium (VI) is contained as an oxidizing agent and the ratio of contained components is made optimum.

CONSTITUTION: An etchant which is used to selectively etch a silicon crystal is composed of the following: 36.5 to 49.5vol.% nitric acid as an oxidizing agent; 1.5 to 5vol.% hydrofluoric acid as an oxide solvent; 12.5 to 33.5vol.% acetic acid as a reaction buffer agent; and water and unavoidable impurities as the remaining part. When a crystal including defects is etched by using the etchant composed of the components, a clear etching pit which reflects the shape of the defects is revealed irrespective of a crystal orientation on the surface, and the surface is roughened little. As a result, it is possible to accurately judge the type, the size, the density, the position, the distribution and the like of the defects. Thereby, it is possible to clarify a crystal defect which causes the operation error, of a highly integrated operation element, whose cause has been unaccountable so far and to enhance the production yield of a device. In addition, it is possible to completely eliminate the danger of an operation and the contamination of surroundings and to make the performance of the title etchant excellent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-209532

(43) 公開日 平成4年(1992)7月30日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/308	B	7342-4M		
C 2 3 F 1/24		7179-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21) 出願番号 特願平2-405355

(22) 出願日 平成2年(1990)12月6日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 岩崎 俊夫

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

(72) 発明者 川上 和人

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

(72) 発明者 芳賀 博世

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 椎名 彊 (外1名)

(54) 【発明の名称】 シリコン結晶選択エッチング液

(57) 【要約】

〔目的〕 シリコンウェハ表面および結晶内の結晶欠陥検査に用いられるシリコン結晶選択エッチング液を従来の六価クロム含有液による作業の危険性及び環境汚染を避け、しかも、同液と同等或いはより優れた性能を有するエッチング液にある。

〔構成〕 硝酸36.5～49.5体積%、弗酸1.5～5体積%、酢酸12.5～33.5体積%、及び残部が水および不可避なる不純物からなる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】硝酸36.5～49.5体積%、弗酸1.5～5体積%、酢酸12.5～33.5体積%、及び残部が水および不可避なる不純物からなることを特徴とするシリコン結晶選択エッチング液。

【請求項2】硝酸38.5～46体積%、弗酸1.5～5体積%、酢酸16.5～29体積%、及び残部が水および不可避なる不純物からなり、かつ表面の結晶方位が(100)方向である結晶に対して適用されることを特徴とするシリコン結晶選択エッチング液。

【請求項3】硝酸41～49.5体積%、弗酸1.5～5体積%、酢酸12.5～27体積%、及び残部が水および不可避なる不純物からなり、かつ表面の結晶方位が(111)方向である結晶に対して適用されることを特徴とするシリコン結晶選択エッチング液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、シリコンウェハ表面および結晶内の結晶欠陥検査に用いられるシリコン結晶選択エッチング液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、シリコンウェハ表面および結晶内の結晶欠陥評価に最も用いられるシリコン結晶選択エッチング液には、酸化剤として重クロム酸や重クロム酸カリウム等の六価クロムが含まれており(例えば、Wright液〔成分比/HF 60ml+HNO₃ 30ml+H₂O 60ml+CrO₃ (5M) 30ml+Cu(NO₃)₂・3H₂O 2g+氷酢酸60ml; Journal of Electrochemical Society, 124巻(1977)P. 757]や、Sirtl液〔成分比/HF:CrO₃ (5M)=1:1; Zeitschrift für Metallkunde, 52巻(1961)P. 529]等がある。)、作業時の危険性や環境汚染が問題視され、六価クロムが含まれていない選択エッチング液の開発が期待されていた。また、今までにも酸化剤として六価クロムの代わりに硝酸を含んだ選択エッチング液の報告はあるが、報告された成分比では(例えば、Dash液〔成分比/HF:HNO₃:CH₃COOH=1:3:10; Journal of Applied Physics, 27巻(1956)P. 1193]や、Schmehl液〔成分比/HF:HNO₃=155:1; Journal of Electrochemical Society, 123巻(1976)P. 734]等がある。)、上記の六価クロムを含有するエッチング液に匹敵する性能は得られなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点を解消するために、酸化剤として六価クロムの代わりに硝酸を含有させ、かつ含有成分比を最適化することによつ

2

て六価クロムによる作業の危険性および環境汚染を絶廃させつつ、従来の六価クロム含有のエッチング液と同等あるいはより優れた性能を有するエッチング液を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、シリコン結晶を選択的にエッチングするエッチング液に関するものであり、酸化剤として硝酸36.5～49.5体積%、酸化剤溶剤として弗酸1.5～5体積%、反応緩衝剤として酢酸12.5～33.5体積%、及び残部が水および不可避なる不純物からなることを特徴とする。また、上記配合内で、所定の成分に調整すればエッチングする結晶方位を選択することを可能にするものである。

【0005】

【作用】半導体結晶を基板として製造された集積演算素子内に結晶欠陥が発生した場合、リーク電流や信号の遅延などを生じ、演算機能が乱される。そこで、これらの結晶欠陥の低減、発生制御をすることが極めて重要となる。そのためには、これらの欠陥の同定を行ない、評価をすることが必要となる。欠陥評価法として最も広く使われているのは、選択エッチング法である。これは、欠陥を含む結晶を選択性を有する液でエッチングし、欠陥部分をエッチビットとして現出させ、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡で観察する方法である。選択エッチング法は、破壊測定であることを除けば、手法が極めて簡便で、欠陥の種類、同定や密度分布測定が可能である。特に数個/cm²オーダーの低密度な欠陥を検出したり、ウェハ面全体の分布を測定する際には極めて有効な手段となる。

【0006】本発明のエッチング液の成分範囲である、硝酸36.5～49.5体積%、弗酸1.5～5体積%、酢酸12.5～33.5体積%、及び残部が水および不可避なる不純物からなる液を用いて、欠陥を含む結晶をエッチングすると、表面の結晶方位によらず欠陥形状を反映した明瞭なエッチビットが現出し、表面荒れも少ないため、欠陥の種類、大きさ、密度、位置、及び分布等を正確に判断することができる。しかし、硝酸が36.5体積%未満、あるいは弗酸が1.5体積%未満、あるいは酢酸が33.5体積%超の場合には、表面荒れが増加しかつエッチビット形状が実際の欠陥形状と異なるため、選択エッチング液としては不適となる。また、硝酸が49.5体積%超、あるいは弗酸が5体積%超、あるいは酢酸が12.5体積%未満の場合には、エッチビットが明瞭には現出しなくなり、選択エッチング液としては不適となる。更に、上記成分範囲内で、各結晶方位に対して特に優れた性能を有する液の成分範囲が存在する。硝酸38.5～46体積%、弗酸1.5～5体積%、酢酸16.5～29体積%、及び残部が水および不可避なる不純物からなる選択エッチング液を用いて、表面の結晶方位が(100)方向である結晶欠陥を含む結

晶をエッチングすると、エッチピット形状が実際の欠陥形状に極めて近く、表面荒れが少ないため、欠陥の種類、大きさ、及び形状を判断する際に、特に有利である。また、硝酸41～49.5体積%、弗酸1.5～5体積%、酢酸12.5～27体積%、及び残部が水および不可避なる不純物からなる選択エッチング液を用いて、表面の結晶方位が(111)方向である結晶欠陥を含む結晶をエッチングすると、エッチピットが極めて明瞭で、表面荒れが極めて少ないため、欠陥の種類、大きさ、及び密度を判断する際に特に有利である。

【0007】従来用いられてきた選択エッチング液としては、(100)結晶に対してはWright液(成分比/HF 60ml+HNO₃ 30ml+H₂O 60ml+CrO₃ (5M) 30ml+Cu(NO₃)₂·3H₂O 2g+氷酢酸 60ml)が、(111)結晶に対してはWright液及びSirtl液(成分比/HF:CrO₃ (5M)=1:1)が掲げられる。本発明の、硝酸36.5～49.5体積%、弗酸1.5～5体積%、酢酸12.5～33.5体積%、及び残部が水および不可避なる不純物からなるエッチング液で結晶欠陥を含む結晶をエッチングすると、欠陥形状を反映した明瞭なエッチピットが現出することや表面荒れが少ないことの点で、表面の結晶方位によらずWright液と同等かあるいは優れている。また、硝酸38.5～46体積%、弗酸1.5～5体積%、酢酸16.5～29体積%、及び残部が水および不可避なる不純物からなるエッチング液で、結晶欠陥を含む表面の結晶方位が(100)方向の結晶をエッチングすると、エッチピットの形状が実際の欠陥形状に極めて近いことや表面荒れが少ないことの点で、Wright液の場合より優れている。さらに、硝酸41～49.5体積%、弗酸1.5～5体積%、酢酸12.5～27体積%、及び残部が水および不可避なる不純物からなる液で、結晶欠陥を含む表面の結晶方位が(111)方向の結晶をエッチングするとエッチピットの形状が極めて明瞭でかつ表面荒れが極めて少ないことの点で、Wright液及びSirtl液の場合より優れている。

* 【0008】

【実施例】表1に、本発明のエッチング液を用いた実施例について示す。いずれも六価クロムを含んでいない。図1、2は、本発明を各々(100)結晶及び(111)結晶に適用し、結晶内に存在する酸化誘起積層欠陥を現出させたときのエッチピットのスケッチ例である。比較として六価クロムを含有するWright液(成分比/HF 60ml+HNO₃ 30ml+H₂O 60ml+CrO₃ (5M) 30ml+Cu(NO₃)₂·3H₂O 2g+氷酢酸 60ml)により現出させた積層欠陥のエッチピットスケッチも合わせて示す。試料は、(100)結晶、(111)結晶とも窒素雰囲気中で800℃16時間保持後、一度室温に降温し、ひきつづいて酸素雰囲気中で1100℃4時間保持することにより結晶内の(111)の結晶面上に積層欠陥を誘起させた。エッチングは、まず10%弗酸に30分試料を浸し、酸化膜を除去した後、24～27℃でエッチングを行ない、微分干渉顕微鏡でエッチピット形状を観察した。この結果より、六価クロムを含有しない本発明のエッチング液は、硝酸36.5～49.5体積%かつ弗酸1.5～5体積%かつ酢酸12.5～33.5体積%の範囲において、欠陥形状を反映した明瞭なエッチピットが現出することや表面荒れが少ないことの点で、比較例の六価クロム含有のWright液に匹敵する性能を有することが分かる。特に、(100)結晶に対しては、硝酸38.5～46体積%かつ弗酸1.5～5体積%かつ酢酸16.5～29体積%の範囲において、エッチピット形状が実際の欠陥形状に極めて近いことや表面荒れが少ないことの点で、Wright液より性能が優れていることが分かる。また、(111)結晶に対しては、硝酸41～49.5体積%かつ弗酸1.5～5体積%かつ酢酸12.5～27体積%の範囲において、エッチピット形状が極めて明瞭でかつ表面荒れが極めて少ないことの点で、Wright液より性能が優れていることが分かる。

【0009】

* 【表1】

(表示は体積%)

液名称		硝酸	弗酸	酢酸	水	エッチピット形状	
						(100)	(111)
本発明	1	38.6	2.9	33.1	27.4	線型	槽円形
	2	49.5	2.4	12.7	35.4	線型	三角形
	3	48.0	1.8	19.7	32.5	槽円形	三角形
	4	42.0	5.0	27.0	28.0	槽円形	三角形
	5	38.8	3.1	29.0	29.0	やや線型	槽円形
	6	38.8	3.1	18.7	41.3	やや線型	槽円形
	7	41.4	3.3	24.3	31.0	槽円形	三角形
比較例	8	58.5	1.9	10.4	31.2	(現れず)	(現れず)
	9	41.4	6.8	17.8	34.2	線状	(表面荒れ)

【0010】

【発明の効果】本発明を半導体結晶欠陥評価に用いた場

合、従来の六価クロム系選択エッチング液に匹敵するあるいはそれより優れた性能を持つために、今まで原因不

5

明とされてきた高集積演算素子の演算エラーの原因となる結晶欠陥の解明が可能となり、しいてはデバイス製造歩留まり向上へ結びつくなど、工業上の効果は大である。また、本発明は六価クロムを含有しないため、作業上の危険性、あるいは環境汚染への問題が解決される上、今まで付帯設備として必要であった六価クロム廃液保管・処理設備が不必要となり、その方面での工業上の効果も大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を(100)結晶に適用し、結晶内に存 10

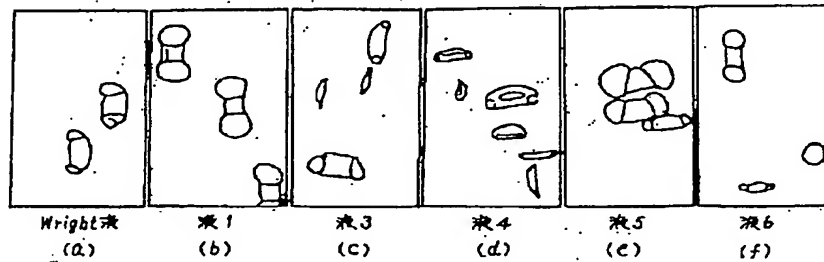
6

在する酸化誘起積層欠陥を現出させたときのエッチピットのスキッチの例である。比較例として、六価クロムを含有するWright液により現出させた積層欠陥のエッチピットのスキッチも合わせて示してある。

【図2】 本発明を(111)結晶に適用し、結晶内に存在する酸化誘起積層欠陥を現出させたときのエッチピットのスキッチの例である。比較例として、六価クロムを含有するWright液により現出させた積層欠陥のエッチピットのスキッチも合わせて示してある。

【図1】

【図1】



【図2】

【図2】

